# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/CH04/000744

International filing date: 17 December 2004 (17.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE

Number: 103 59 918.5

Filing date: 18 December 2003 (18.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 21 March 2005 (21.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



### RO/CH PCT/CH 20 04 / 00 0 7 4 4

### BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

1 4. März 2005 ( 14. 03. 2005 )



#### Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

103 59 918.5

Anmeldetag:

18. Dezember 2003

Anmelder/Inhaber:

InnoGEL AG, Zug/CH

Bezeichnung:

Stärke aufweisende Lebensmittel mit programmier-

barem Hydrolyseverlauf und resistentem Anteil

IPC:

A 23 L, A 21 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

> München, den 01. März 2005 **Deutsches Patent- und Markenamt** Der Präsident Im Auftrag



## Stärke aufweisende Lebensmittel mit programmierbarem Hydrolyseverlauf und resistentem Anteil

#### Stand der Technik

In den letzten Jahren haben mehrere Studien gezeigt, dass ein rascher Anstieg des Blutzuckerspiegels Auswirkungen auf mehrere Krankheiten wie Diabetes Mellitus (Typus 2), Übergewicht (Adepositas), Fettsucht sowie Herzkrankheiten und Bluthochdruck hat.

Die Zahl der Diabeteskranken und Adepositaspatienten hat in den letzten Jahren dramatisch zugenommen und in einigen Ländern epidemische Dimensionen erreicht. Diese Entwicklung wird unter anderem auf den erhöhten Konsum von Lebensmitteln, die einen raschen Blutzuckerspiegelanstieg verursachen, zurückgeführt.

Bis vor wenigen Jahren glaubte man, dass komplexe Kohlenhydrat-Nahrungsmittel, wie Brot, Reis, Kartoffeln langsam verdaut würden, was einen langsamen Anstieg des Blutzuckerspiegels nach sich ziehen würde. Heute weiss man, dass viele stärkehaltige Lebensmittel sehr schnell verdaut und aufgenommen werden. Sie sind Lebensmitteln mit einem hohen Glykämischen Index. Der Glykämische Index (oder auch Glycemischer Index oder Gl Index) ist eine Methode, um den Effekt von Lebensmitteln auf den Blutzuckerspiegel zu bestimmen). Lebensmittel mit hohem Glykämischen Index führen zu einem hohen Blutzuckerspiegels bzw. einem starken Anstieg des Blutzuckerspiegels.

Eine Ernährung reich an Lebensmitteln mit niedrigem GI Index, kann andererseits helfen, erhöhte Insulinwerte zu senken und den Hunger, Appetit und den Blutzuckerspiegel zu kontrollieren. Es existieren weiter Studien die behaupten, dass Lebensmitteln mit niedrigem GI Index die Ausdauer bei sportlichen Leistungen verlängern können.

Lebensmitteln mit hohem Glykämischen Index sind Brot, insbesondere Weissbrot, Kartoffelbrei oder weisser Reis. Aber auch stärkehaltige Lebensmitteln, die während der Aufbereitung gekocht wurden (beispielsweise Cerealien wie Corn Flakes aber auch Snacks), haben einen hohen bzw. sehr hohen Glykämischen Index. Der hydrolytische Abbau der Stärke dieser Lebensmittel ist sehr schnell und weist einen starken Glucose Peak auf (rascher Blutzuckeranstieg = Blutzuckerschock).

Grundsätzlich stehen 3 Strategien zur Erniedrigung des Blutzuckerspiegels durch Lebensmittel zur Verfügung:

- Die Menge an einfachen Zucker und Stärke reduzieren
- Hydrolyserate der Stärke zu Glukose reduzieren
- Die Absorptionsrate von Glukose reduzieren

In den Patentschriften US 5,360,614, US 2,611,708, US 5,545,410, EP 0 749 697 A1 werden Lösungen offenbart, die auf einen reduzierten hydrolytischen Abbau der Stärke zielen. Diese Lösungen beruhen allesamt auf der Verwendung einer Beschichtung von stärkehaltigen Lebensmitteln, und zwar durch geeignete Beschichtungsstoffe, die einen Hydrolyseabbau der Stärke verzögern, verlangsamen und/oder verhindern. Diese Lösungen benötigen einerseits bestimmte, zum Teil teuere, Beschichtungsstoffe, und andererseits verteuern und komplizieren diese Lösungen den Herstellungsprozess. Teilweise verändern die Beschichtungsstoffe die organoleptischen Eigenschaften des Lebensmittels. Zudem können diese Lösungen nicht bei allen Lebensmitteln angewendet werden.

Nicht nur zu hohe Glucose Peaks sind ein Problem. Insbesondere ist auch der unterzuckerte Zustand für sehr viele Menschen direkt spürbar und problematisch. Dabei wird die geistige Präsenz, die körperliche und geistige Leistungsfähigkeit dramatisch gesenkt, wenn der Blutzuckerspiegel unter eine Schwelle fällt. Gerade Kinder werden in solchen Fällen sehr unleidig.

Produkte auf dem Markt wie Dextrose, die bei Unterzuckerung eingenommen werden, haben einen sehr ausgeprägten belebenden Effekt, dies aber nur kurzzeitig. Der Blut-

zuckerspiegel steigt sehr schnell an, aber nach einer halben Stunde fällt er wieder ab, und die nachteilige Effekte der Unterzuckerung treten wieder auf, zum Teil noch ausgeprägter (schlechte Laune, schlapp etc.). Die auf dem Markt bekannten prebiotisch wirkenden Resistenten Stärken (RS) zeigen ebenfalls einen starken Glucose Peak auf. Diese RS haben zwar einen hohen Anteil an unverdaubarer Stärke, aber der Anteil, der im Magen verdaubar ist, wird schnell hydrolytisch abgebaut (ausgeprägter Glukose-Peak).

Die Lösung für dieses Problem ist ein Nahrungsmittel oder Medikament, das eine konstante Glucose Abgabe gewährleistet, über Stunden, sozusagen Glucose Controlled Release.

#### Kurze Beschreibung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung beschreibt eine Lösung zur reduzierten bzw. kontrollierten Hydrolyserate von Stärke, die nicht auf eine Beschichtung der Stärke oder des stärkehaltigen Lebensmittel, sondern auf spezifischen Stärke-Netzwerken beruht, wobei die Hydrolyserate durch die Parameter der Herstellung dieser Netzwerke in einem weiten Bereich programmiert werden kann.

Es wurde gefunden, dass die Hydrolyse von Stärke im Magen, analysiert durch die Standardmethode, wie sie zur Bestimmung des resistenten Anteils von Stärke eingesetzt wird (Megazyme Resistant Starch Assay Kit) durch folgende Massnahmen in einem weiten Bereich hinsichtlich einer verzögerten Hydrolyse bzw. einer reduzierten Hydrolysegeschwindigkeit beeinflusst bzw. programmiert werden kann, wobei ausserdem ein Anteil an resistenter Stärke erzeugt wird:

- Auswahl einer geeigneten vorliegenden Stärke (VS) oder einer Kombination von
  VS
- 2. Gegebenenfalls Einsatz einer netzwerkfähigen Stärke
- Auswahl der geeigneten Verfahrensparameter, insbesondere Wassergehalt, Temperatur und Scherkräfte

- 4. Mindestens teilweise Überführen mindestens einer der Stärken in einen amorphen Zustand
- 5. Ausbildung einer Netzwerkstruktur durch Homo- und/oder Heterokristallisation
- 6. Anwendung einer Konditionierung K(T,t,W)
- 7. Gegebenenfalls Überführen in eine geeignete Darreichungsform, bzw. in Pulverform

Die Erfindung ist grundsätzlich bei allen stärkehaltigen Lebensmitteln anwendbar und neben Stärke ist kein weiterer Stoff notwendig. Die organoleptischen Eigenschaften werden durch die Lösung nicht tangiert. Mit der Erfindung können sogenannte problematische Lebensmittel, also Lebensmitteln mit einem hohen Glykämischen Index bzw. einem hohen Glucose Peak, auf ihrem hydrolytischen Abbau günstig verändert werden. Durch die Bildung von spezifischen Stärkenetzwerken wird zudem einen Anteil der Stärke prebiotisch. Das zugrundeliegende Verfahren ist kostengünstig und kann zudem auf die bisherigen Herstellungsverfahren der jeweiligen Lebensmittel leicht adaptiert bzw. integriert werden.

Mit der vorliegenden Erfindung kann zudem durch spezifische Stärke Netzwerken ein Produkt, das ein Glucose Controlled Release Verhalten aufweist, hergestellt werden, insbesondere mit einer während Stunden konstanten Hydrolyserate. Der Blutzuckerspiegel bleibt dabei während der Verdauung konstant. Dieses Produkt bewirkt während Stunden eine konstante & nachhaltige Glucose Zufuhr auf einstellbarem und physiologisch günstigem Niveau, ohne dabei einen Glucose Peak auszulösen), und kombiniert diese Eigenschaft mit einem zweiten Vorteil: Ballaststoffe und die prebiotische Wirkung sind inklusive. Der nach der Verdauung verbleibende Stärke-Rest ist resistent, d.h. prebiotisch wirksam. Dieses Produkt ist nicht nur für Diabetiker geeignet, die einen möglichst konstanten Blutzuckerspiegel halten müssen, sondern das Produkt ist bei länger andauernder körperlicher Leistung, namentlich für Sportler, sehr gut geeignet.

Grundsätzlich stehen 3 Einsatzmöglichkeiten zur Verfügung:

 Der Stärkeanteil eines Lebensmittels wird während der Herstellung des Lebensmittels zumindest teilweise zu spezifischen Stärkenetzwerke gebildet (in situ), derart dass dieser Stärkeanteil einen kontrollierten hydrolytischen Abbau, insbesondere einen reduzierten GI Index aufweist.

- Eine, hinsichtlich eines kontrollierten Abbaus, nach der Erfindung hergestellte
  Stärke wird als Ingredienz (Zusatz bspw. in Pulverform) dem Lebensmittel zugegeben oder
- Eine nach der hier offenbarten Erfindung hergestellte Stärke, die pur, quasi als Medikament, zugenommen wird.

#### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

#### 1. Vorliegende Stärke (VS)

Als vorliegende Stärke kann grundsätzlich eine Stärke beliebigen Ursprungs eingesetzt werden, bevorzugt werden Stärken mit einem Amylosegehalt in % von > 14, vorzugsweise > 19, noch bevorzugter > 23, insbesondere > 30, am bevorzugtesten > 40 eingesetzt, wie bzw. Tapioka-, Kartoffel-, Mais-, Reis-, Weizen-, Erbsen- und hochamylosehaltige Erbsen- und Maisstärken. Werden Stärken mit niedrigem Amylosegehalt eingesetzt wie bzw. Waxy Stärken, so ist eine Kombination mit NS vorteilhaft.

VS werden zur Aufbereitung mindestens teilweise in einen amorphen Zustand überführt, bzw. durch einen Lösungs- oder Plastifizierungsvorgang.

#### 2. Netzwerkfähige Stärken (NS)

Als netzwerkfähige Stärken können grundsätzlich Stärken eingesetzt werden, welche mindestens teilweise kristallisieren können. In der Regel sind dies Stärken mit hohem Amylosegehalt. Vorteilhaft sind NS mit einem DPn < 300, vorzugsweise < 150, noch bevorzugter < 100, insbesondere < 75, am bevorzugtesten < 50, da solche Stärken nicht nur eine ausgeprägte Neigung zur Kristallisation aufweisen, sondern zusätzlich auch eine hohe Kristallisationsgeschwindigkeit.

Von besonderem Interesse sind ausserdem hydrolysierte gelierende Stärken wie Fluidity Starches, hydrolysierte hochamylosehaltige Stärken oder gelierende Dextrine.

- 3. Wassergehalt, Temperatur und Scherkräfte werden während der Aufbereitung so geregelt, dass einerseits eine ausreichende Homogenisierung der Stärke-Komponenten erfolgen und ein ausreichender Anteil der Stärken in einem gelatinisierten oder amorphen Zustand vorliegen und eine Netzwerkbildung noch nicht oder erst teilweise erfolgt (d.h. hohe Temperatur und/oder Wassergehalt)
- 4. Von Bedeutung ist die Aufbereitung der NS, wobei das Kristallisationspotential bzw. das Potential zur Bildung von Heterokristalliten mit einer VS optimal freigesetzt wird. Hierzu wird die NS mindestens teilweise in einen amorphen Zustand überführt, bzw. durch einen Lösungs- oder Plastifizierungsvorgang.
- 5. Der Beginn der Ausbildung einer Netzwerkstruktur erfolgt bei, insbesondere sogleich nach der Formgebung. Setzt sie früher ein, so können entsprechende Netzwerke wieder zerstört bzw. geschwächt werden.
- 6. Eine nachfolgende Konditionierung ist für die Optimierung der Netzwerke wichtig. Bei tiefem Wassergehalt W, ebenso wie bei tiefer Temperatur T werden lange Konditionierungszeiten (Tage) erforderlich, wobei die erreichbaren Netzwerkdichten vergleichsweise gering sind, während hohe Wassergehalte (ca. 20-70%, insbesondere 30-50%) bei hohen Temperaturen (ca.  $20-110^{\circ}$ C, insbesondere  $40-100^{\circ}$ C) kurze Konditionierungszeiten (Minuten bis Stunden) ermöglichen und im Sinne der Erfindung vorteilhafte Netzwerke ermöglichen.
- 7. Ist der Stärke Anteil mit reduzierter Hydrolysegeschwindigkeit nicht Bestandteil eines Lebensmittels, sondern die alleinige Komponente, so ist eine Überführung in Pulverform vorteilhaft für die Einnahme und kann durch die Korngrösse die Hydrolysegeschwindigkeit modifiziert werden.

#### Beispiele

In Tabelle 1 sind einige Rezepturen, sowie Vergleichsproben (Kartoffelstärke amorph, Kartoffelstock instant, Weissbrot) mit deren Hydrolysegeschwindigkeiten zu Beginn der

Hydrolyse und deren RS Gehalt zusammengestellt. In den Figuren 1 und 2 sind die entsprechenden Hydrolysekurven im Zeitraum 0 – 4h wiedergegeben.

Es kommt deutlich zum Ausdruck, dass die Hydrolysegeschwindigkeiten in einem weiten Bereich bis zu extrem tiefen Hydrolyseraten bis zu rund 20x kleiner als bei Weissbrot eingestellt werden können, wobei primär der Anteil an NS und das Ausmass der Konditionierung das Hydrolyseverhalten bestimmt. Es ist sogar möglich Hydrolysegeschwindigkeiten zu erhalten, die geringer sind als diejenigen von resistenter Stärke. Bemerkenswert ist der nahezu lineare bzw. der lineare Hydrolyseverlauf der Rezepturen Nr. 9 bzw. 10. Dieses Verhalten entspricht einer konstanten Glucose Abgabe von Stärke, wodurch sich insbesondere der Blutzuckerspiegel regeln lässt.

Tabelle 1

Nr.	VS	NS	Konditionierung	Hydrolyse-	RS
				geschwindigkeit	
		[%]		[%/h]	[%]
1	Kartoffel	15	+++	18	20
2 .	Kartoffel	15	++	24	16
3	Kartoffel	0	+++	65	8
4	Kartoffel	0	++	69	5
5.	Kartoffel	0	amorph	94	1
6	Erbse	10	++	22	25
7	Erbse	0	+	28	21 .
8	Erbse	15	+	34	26
9	Erbse	15	++	22	29
10	Erbse	15	+++	9	37
12	Weissbrot	_		196	0
13	Mais	0	+	60	8
14	Novelose 330	-		68	35
15	Kartoffelstock	-	-	188	1

#### Patentansprüche

- Stärke aufweisendes Lebensmittel, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolyserate des Stärke-Anteils durch Ausbildung von spezifischen Stärke-Netzwerken programmiert wird.
- 2. Stärke aufweisendes Lebensmittel, dadurch gekennzeichnet, dass der Stärke Anteil
  - a) im Vergleich zu einem entsprechenden herkömmlichen Lebensmittel zu Beginn der Hydrolyse mit alpha-Amylase und AMG eine um einen Faktor von < 0.8, vorzugsweise < 0.6, noch bevorzugter < 0.4, insbesondere < 0.25, am bevorzugtesten < 0.15 reduzierte Hydrolysegeschwindigkeit in %/h aufweist; und
  - b) die Stärke vorgängig oder während der Herstellung des Stärke aufweisenden Lebensmittels mindestens teilweise gelatinisiert wurde, vorzugsweise plastifiziert oder gekocht wurde; und
  - ein Netzwerk aufweist, das mindestens teilweise w\u00e4hrend der Herstellung des Lebensmittels gebildet worden ist.
- 3. Stärke aufweisendes Lebensmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Stärke-Anteil bei Konditionierung auf einen Wassergehalt von rund 37% einen E-Modul in MPa von > 3, vorzugsweise > 5, noch bevorzugter > 10, insbesondere > 15, am bevorzugtesten > 30 aufweist.
- 4. Stärke aufweisendes Lebensmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Stärke-Anteil einen Anteil an resistenter Stärke (RS) aufweist, wobei insbesondere mindestens ein Teil dieser RS vorgängig oder während der Herstellung, d.h. in situ erzeugt wird und insbesonderst der Stärke-

Anteil einen RS Gehalt in % von 1-90, vorzugsweise von 2-80, noch bevorzugter von 3-70, insbesondere von 3-60, am bevorzugtesten von 3-50 aufweist.

- 5. Stärke aufweisendes Lebensmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Stärke Anteil nach Quellung in Wasser nach 24h einen E-Modul in MPa von > 0.5, vorzugsweise > 1, noch bevorzugter > 3, insbesondere > 5, am bevorzugtesten > 7 aufweist.
- 6. Stärke aufweisendes Lebensmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrolyse-Verlauf in Gegenwart von alpha-Amylase und AMG mindestens innerhalb von 0 1h, vorzugsweise 0 2h, vorzugsweise 0 3h, noch bevorzugter 0 4h, insbesondere 0 5.5h, am bevorzugtesten 0 7h linear oder nahezu linear ist.
- 7. Stärke aufweisendes Lebensmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Stärke-Anteil mindestens zwei Stärken aufweist, insbesondere ein Netzwerk aufweist, das mindestens teilweise durch Heterokristallisation von mindestens zweier Stärken entstanden ist und insbesonderst der Stärke-Anteil eine Stärke mit einem DPn < 300, vorzugsweise < 150, noch bevorzugter < 100, insbesondere < 75, am bevorzugtesten < 50 aufweist.
- 8. Stärke aufweisendes Lebensmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Komponente des Stärke-Anteils während der Herstellung plastifiziert oder mindestens teilweise gelöst vorliegt.
- 9. Stärke aufweisendes Lebensmittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Lebensmittel aus folgender Gruppe von Lebensmitteln stammt:

Brot und Brotprodukte, Zwieback, Knäckebrot, Gebäck, Torte, Snacks, Cereals, insbesondere Corn Flakes, Kartoffelstock, Pasta, Chips, Dips, Arepas, Tortillas etc.

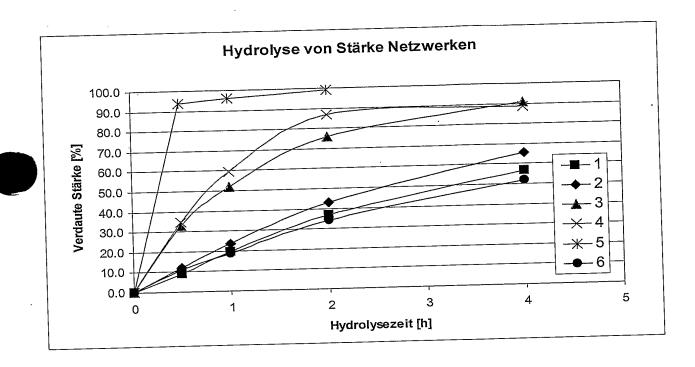
- 10. Stärke aufweisendes Lebensmittel oder Medikament, dadurch gekennzeichnet, dass das Lebensmittel in Form eines Pulvers vorliegt, wobei dieses Pulver per se konsumiert werden kann oder als Zusatz zu anderen Lebensmitteln wie beispielsweise Brot, Milchprodukte, Cereals, Getreideriegel, Sportriegel, Kekse, Konfekt, Getränke zugemischt wird oder in Form von Tabletten, Kapseln und dergleichen vorliegt und insbesondere Verwendung dieses Lebensmittels oder Medikaments für Diabetiker.
- 11. Verwendung eines Lebensmittel oder Medikaments nach einem der vorangehenden Ansprüche als Lebensmittel oder Medikament mit einem erhöhten resistenten Anteil, als Lebensmittel mit reduziertem bzw. programmierbarem glykämischem Index, sowie als Lebensmittel zur kontrollierten Freisetzung von Glucose.

#### Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Stärke aufweisende Lebensmittel, wobei der Hydrolyseverlauf des Stärke-Anteils durch spezifisch optimierte Stärke-Netzwerke in einem weiten Bereich programmiert werden kann und insbesondere auch ein linearer Hydrolyseverlauf einstellbar ist.

(Fig. 1)

Figur 1



Figur 2

